

Firmly adh ring platinum coating formation on silicon carbide substrate contg. fr e silicon

Patent Number: DE19532170

Publication date: 1997-03-06

Inventor(s): POESCHL GUENTER (DE)

Applicant(s): PPV VERWALTUNGS AG (CH)

Requested Patent: DE19532170

Application

Number: DE19951032170 19950831

Priority Number(s): DE19951032170 19950831

IPC Classification: C04B41/88 ; C25D3/50 ; C25D5/54 ; B01J27/224 ; B01J23/42 ; B01D53/86 ;
B01D53/94 ; C25D7/04

EC Classification: C04B41/51H, B01D53/94K2C, B01J23/42, B01J37/34C, C04B41/52

Equivalents:

Abstract

Formation of a firmly-adhering coating contg. Pt on a substrate, using an aq. soln. contg. H₂PtCl₆, comprises: (a) providing a SiC substrate contg. free Si; (b) placing an electrode of electroconductive material against the substrate; (c) introducing an aq. soln. contg. H₂PtCl₆, an alkali(ne earth) cpd. and a N base between the substrate and electrode; (d) applying a d.c. voltage between the substrate as anode and electrode as cathode to electrolyse the soln. and deposit Pt on the substrate at room temp.; (e) heating the coated substrate in an inert gas at a temp. of at least 420 deg C and lower than the m.pt. of Pt; and (f) allowing it to cool to room temp.. Also claimed is the appts. used.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

BEST AVAILABLE COPY

BEST AVAILABLE COPY

(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

Offenlegungsschrift

(10) DE 195 32 170 A 1

(21) Aktenzeichen: 195 32 170.7
 (22) Anmeldetag: 31. 8. 95
 (23) Offenlegungstag: 6. 3. 97

(51) Int. Cl. 6:
C 04 B 41/88
 C 25 D 3/50
 C 25 D 5/54
 B 01 J 27/224
 B 01 J 23/42
 B 01 D 53/86
 B 01 D 53/94
 C 25 D 7/04

(71) Anmelder:

PPV-Verwaltungs-AG, Zürich, CH

(74) Vertreter:

Ackmann und Kollegen, 80469 München

(72) Erfinder:

Pöschl, Günter, 71409 Schwaikheim, DE

(56) Entgegenhaltungen:

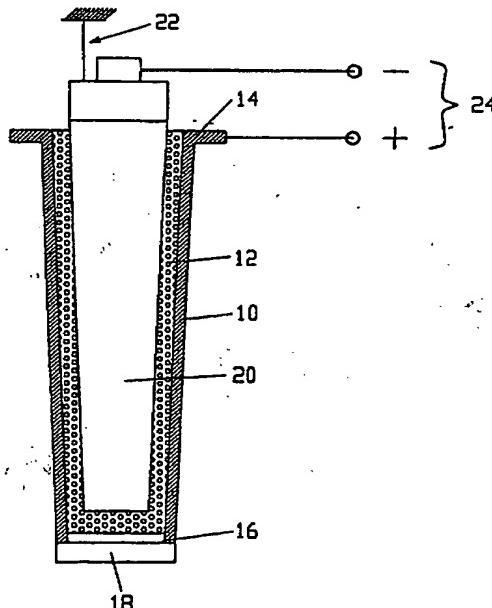
DE	34 30 912 C2
DE	28 14 844 C3
DE	43 35 139 A1
GB	20 94 345 A
US	39 15 835
EP	01 43 956 B1

SU 4 54 280 A in: Derwent Abstr.
 No. 76-08791X(05) bzw. Cemical Abstr. Nr. 83:87 405;
 JP 50-26 788 A in: Derwent Abstr. No. 76-67416X(36)
 bzw. Cemical Abstr. No. 85:87 484;

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

(54) Verfahren zur Bildung eines platinhaltigen Überzugs auf einem Substrat und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens

(57) Beschrieben sind ein Verfahren zur Bildung eines festhaften, platinhaltigen Überzugs auf einem Substrat (10) unter Verwendung einer Hexachloroplatinsäure enthaltenden Lösung (12). Als Substrat (10) läßt sich ein Brennerrohr einsetzen, das an seiner Innenoberfläche mit Platin überzogen werden soll. Durch die katalytische Aktivität des Platin soll im Betrieb eines Brenners eine Reinigung der Abgase erfolgen. Die Überzug wird durch elektrolytisches Zerlegen einer Lösung, die neben Hexachloroplatinsäure Kalium, Stickstoff und Sauerstoff enthält und zwischen Substrat und Elektrode eingebracht wird, hergestellt. Das mit Platin überzogene Substrat wird anschließend bei einer Temperatur von wenigstens 420°C wärmebehandelt. Die bei der Elektrolyse eingesetzte Elektrode (20) hat vorzugsweise eine dem Inneren des Brennerrohrs (19) entsprechende Kontur und ist so bemessen, daß bei eingesetzter Elektrode ein geringer Zwischenraum vorhanden ist. Auf diese Weise läßt sich das Überziehen mit einer minimalen Menge an Lösung ausführen. Der erzielte Überzug ist thermisch und mechanisch sehr stabil und hat eine hohe katalytische Wirkung, die die von üblichen Abgaskatalysatoren, wie sie bei Verbrennungsmotoren benutzt werden, noch übertrifft.



Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 01. 97 602 070/290

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung der im Oberbegriff der Patentansprüche 1 bzw. 12 angegebenen Art.

Im Stand der Technik ist es bekannt, bei Abgaskatalysatoren Platin als Katalysator einzusetzen, das als Überzug auf einen Keramikkörper aufgebracht wird.

Es ist auch bereits bekannt (DE 34 30 912 C2), zur Herstellung eines Abgaskatalysators einen Formkörper aus Siliciumcarbid vor dem Formen mit Legierungen von Silicium, Kupfer, Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom, Vanadium, Molybdän, Mangan, Zink, Silber, Platin und/oder Palladium zu vermischen. Dabei ist es auch möglich, zuerst einen porösen Formkörper herzustellen und dann diesen mit einer Legierung der vorgenannten Art in nichtoxidierender Atmosphäre oder im Vakuum bei Temperaturen von 1350°C bis 2300°C zu infiltrieren. Der Formkörper, der vor dem Formen z. B. mit einer Legierung von Silicium mit Platin vermischt worden ist, führt zu einer Vergeudung an Platin, weil nur das an der Oberfläche des Formkörpers vorhandene Platin katalytische Eigenschaften entwickelt. Der Formkörper, der nach der Herstellung z. B. mit einer Legierung von Silicium mit Platin infiltriert wird, weist die gleichen Nachteile auf, weil das Platin, das im Inneren des Formkörpers in dessen Poren enthalten ist, keine katalytischen Eigenschaften entwickeln kann. Darüber hinaus ist ein solcher mit einer Silicium-Platin-Legierung infiltrierter Formkörper thermoschockempfindlicher als ein lediglich mit Silicium infiltrierter Formkörper.

Es ist zwar bereits ein Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 bekannt (DE 26 14 644 C3), das dazu dient einen festhaftenden Überzug aus Platin auf einem nichtporösen Substrat unter Verwendung einer Hexachloroplatinsäure enthaltenden Lösung herzustellen, dabei ergibt sich jedoch an der Oberfläche des Substrats ein Überzug aus Platinschwarz. Ein solcher Überzug würde nicht die Temperaturbeanspruchungen aushalten, wie sie beispielsweise in einem Brenner auftreten, und insbesondere würde er keinen extremen, mechanischen und thermischen Wechselbeanspruchungen standhalten.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Bildung eines festhaftenden, platinhaltigen Überzugs auf einem Substrat unter Verwendung einer Hexachloroplatinsäure enthaltenden Lösung so zu verbessern, daß sich ein platinhaltiger Überzug ergibt, der extremen mechanischen und thermischen Wechselbeanspruchungen standhält. Außerdem soll eine Vorrichtung zur Durchführung dieses Verfahrens geschaffen werden.

Diese Aufgabe wird erfundungsgemäß durch die im kennzeichnenden Teil der Ansprüche 1 und 12 angegebenen Schritte bzw. Merkmale gelöst.

Durch das Verfahren nach der Erfindung lassen sich z. B. auf Brennerrohren, d. h. feuerfesten Rohren, die die Flamme eines Brenners umgeben, festhaftende, platinhaltige Überzüge herstellen, bei denen das Platin eine große katalytische Aktivität entwickelt und an dem Substrat extrem gut haftet. Diese Effekte ergeben sich dadurch, daß an den Korngrenzen Platin und Silicium eine Legierung eingehen und kristallin in die Keramik einwachsen. Die Oberfläche des Überzugs hat eine blumenkohlartige Struktur, die eine große innere Oberfläche ergibt. Ein so mit Platin an seiner Innenoberfläche überzogenes Brennerrohr hat den beachtlichen Vorteil, daß durch die katalytische Aktivität des Platin's Abgase erzielt werden, die praktisch keine unverbrannten Koh-

lenwasserstoffe mehr enthalten, kaum Kohlenmonoxid, kein NOx oder lediglich Spuren dieser Stoffe. In einem derartigen Brennerrohr ist üblicherweise eine turbulente Abgasströmung vorhanden. Diese bringt es mit sich, daß das Abgas mehrmals mit der Innenoberfläche des Brennerrohrs in Berührung kommt, als mehrmals der katalytischen Aktivität des Überzugs ausgesetzt wird, bevor es am Ende des Brennerrohrs austritt. Deshalb kommt man mit einer Beschichtung der Innenoberfläche aus, im Gegensatz zu beispielsweise Abgaskatalysatoren von Kraftfahrzeugen, in denen eine laminare Abgasströmung stattfindet, welche eine große katalytische Oberfläche über dem gesamten Querschnitt des Abgaskatalysators erforderlich macht. Bei dem durch das erfundungsgemäße Verfahren überzogenen Brennerrohr ist zwar ebenfalls eine große Oberfläche vorhanden, die sich durch die blumenkohlartige Struktur des Überzugs ergibt, jedoch nur an der Innenoberfläche des Brennerrohrs, also im äußeren Querschnittsbereich desselben.

Das ist mit einem wesentlich geringeren Aufwand an Platin verbunden.

Das erfundungsgemäße Verfahren läßt sich auch einsetzen, um festhaftende, platinhaltige Überzüge auf ebenen Flächen herzustellen, z. B. auf Kolbenstirnflächen. Außerdem lassen sich damit allgemein Brennräume überziehen. So ist es beispielsweise denkbar, durch dieses Verfahren die Innenoberflächen der Brennräume in Verbrennungsmotoren zu überziehen. Außerdem ist es denkbar, durch dieses Verfahren die Heißgasbereiche der Turbinenschaufeln in Gasturbinen und Gasturbinentreibwerken zu überziehen. In allen diesen Fällen läßt sich das Abgas bereits an der Stelle reinigen, an der es entsteht. So ist es denkbar, bei Verbrennungsmotoren von Kraftfahrzeugen den üblichen Abgaskatalysator dadurch einzusparen, daß z. B. die Brennräume und die Auspuffkrümmer an ihren Innenoberflächen durch das Verfahren nach der Erfahrung mit Platin überzogen werden. Durch den Wegfall des üblichen Abgaskatalysators ergibt sich dann im Abgassystem weniger Gegendruck, was mit einer Kraftstoffeinsparung verbunden ist.

Ein noch wesentlicherer Vorteil bei allen vorstehenden Einsatzmöglichkeiten ist die relativ geringe Menge an Platin, die zum Einsatz kommt, um eine katalytische Wirkung zu erzielen, die die bei normalen Abgaskatalysatoren, wo wesentlich höhere Mengen an Platin eingesetzt werden, noch übertrifft.

Die Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach der Erfindung ermöglicht, ein Substrat mit einem platinhaltigen Überzug bei minimalem Einsatz an Hexachloroplatinsäure und Energie herzustellen, weil der Zwischenraum zwischen Anode und Katode sehr eng gemacht werden kann. Das hat überdies den Vorteil, daß die die Hexachloroplatinsäure enthaltende Lösung während der Elektrolyse einen relativ gleichbleibenden elektrischen Widerstand behält.

Vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung bilden die Gegenstände der Unteransprüche.

Wenn in einem Schritt des Verfahrens ein Siliciumcarbidwerkstoff aus mit Silicium infiltriertem Siliciumcarbid (SiSiC) eingesetzt wird, kann sich das in der Lösung enthaltene Platin mit dem freien Silicium an den Korngrenzen chemisch verbinden. Das hat den Vorteil, daß das Platin praktisch mit dem Substrat kristallin verwächst. In den Zwischenräumen, in denen kein Platin vorhanden ist, schlägt sich Platinmohr oder -schwarz nieder. Das ist lementares Platin, auf dem dann Überzugsmaterial mit blumenkohlartiger Struktur aufwach-

sen kann.

Wenn bei dem Verfahren nach der Erfindung als elektrisch leitfähiges Material für die Elektrode Kohle der Kunststoff eingesetzt wird, läßt sich die Katode bei dem erfundungsgemäßen Elektrolyseprozeß sehr billig herstellen.

Wenn eine Lösung eingesetzt wird, deren Bestandteile in derartigen Mengen vorhanden sind, daß nach der Elektrolyse der Überzug aus Platin besteht, so bietet das den Vorteil, daß das Maximum an innerer Oberfläche des Überzugs aus Platin besteht.

In weiterer Ausgestaltung des Verfahrens nach der Erfindung enthält die Lösung die Hexachloroplatinsäure, die Kaliumverbindung (gerechnet als Kalium) und die wässrige Ammoniaklösung (gerechnet als Ammoniak) in einem molaren Verhältnis im Bereich von 0,5–1,3 : 1–10 : 1–10, bevorzugter im Bereich von 0,75–1,1 : 4–9 : 4–9 und am bevorzugtesten im molaren Verhältnis von 1 : 6,95 : 5,75.

Wenn bei dem Verfahren nach der Erfindung die eingesetzte Menge an Kalium maximal so gewählt wird, daß nach Fertigstellung des Überzuges des Substrats sämtliches Kalium an Chlor gebunden ist, so hat das den Vorteil, daß auch keine unumgesetzte Hexachloroplatinsäure mehr vorhanden ist, die vorhandene Platinmenge also maximal ausgenutzt worden ist für die Herstellung des Überzugs.

Wenn bei dem Verfahren nach der Erfindung eine Gleichspannung von bis zu 2 V angelegt wird, um einen Strom von bis zu 1 A zwischen Anode und Katode fließen zu lassen, so bedeutet das einen sehr geringen Energieeinsatz für den Elektrolyseprozeß.

Als Inertgas läßt sich vorzugsweise zwar Argon einsetzen, statt dessen könnte aber auch Stickstoff oder lediglich ein Vakuum eingesetzt werden.

Wenn bei der Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach der Erfindung die Anode aus einem feuerfesten, konischen, an der Innenoberfläche mit Platin zu überziehenden Brennerrohr besteht, so läßt sich letzteres mit einem Minimum an Platin lediglich an der Oberfläche beschichten, an der die katalytische Aktivität des Platins benötigt wird. Selbstverständlich wäre der Verbrauch an Platin viel größer, wenn das Brennerrohr einfach in die die Hexachloroplatinsäure enthaltende Lösung eingetaucht und daher auch an der Außenoberfläche mit einem platinhaltigen Überzug versehen werden würde.

Ausführungsbeispiele der Erfindung werden im folgenden unter Bezugnahme auf die Zeichnungen näher beschrieben. Es zeigen:

Fig. 1 im Längsschnitt eine Vorrichtung zur Bildung eines festhaftenden, platinhaltigen Überzugs auf der Innenoberfläche eines Brennerrohrs,

Fig. 2 bis 4 Rasterelektronenmikroskop-Aufnahme eines durch das erfundungsgemäße Verfahren hergestellten Überzugs.

Gemäß der Darstellung in Fig. 1 wird ein feuerfestes, konisches Brennerrohr 10, das an der Innenoberfläche mit Platin überzogen werden soll, als ein Behälter zur Aufnahme einer elektrolytischen Lösung 12 eingesetzt. Das konische Brennerrohr hat an einem Ende einen Flansch 14 und ist an seinem anderen Ende 16 offen. Das offene Ende 16 ist gemäß Fig. 1 durch einen Stopfen 18 verschlossen. In dieses becherförmige Brennerrohr 10 ist eine bei 22 aufgehängte Elektrode 20 eingehängt. Die Elektrode 20 hat eine dem Innenraum des Brennerrohrs 10 entsprechende Kontur. Sie ist mit Zwischenraum in das Brennerrohr 10 eingesetzt. Der Zwischenraum

zwischen Brennerrohr 10 und Elektrode 20 wird mit einer elektrolytisch zerlegbaren Lösung gefüllt. Das Brennerrohr 10 und die Elektrode 20 werden so an eine Gleichspannungsquelle 24 angeschlossen, daß das Brennerrohr 10 die Anode und die Elektrode 20 die Katode bildet.

Das Brennerrohr 10 besteht aus einem Siliciumcarbidwerkstoff, der zumindest freies Silicium enthält, im hier beschriebenen Beispiel aus SiSiC. Die Elektrode 20 besteht aus elektrisch leitfähigem Material wie z.B. Kohle oder elektrisch leitfähigem Kunststoff. Die Lösung enthält allgemein Hexachloroplatinsäure, Kalium, Stickstoff und Sauerstoff. Wenn bei Raumtemperatur eine Gleichspannung an die Anode und die Katode angelegt wird, wird die Lösung 12 elektrolytisch zerlegt, um an der Innenoberfläche des Brennerrohrs 10 Platin abzuscheiden. Anschließend wird die Elektrode 20 herausgezogen. Der Stopfen 18 wird entfernt. Danach wird das Brennerrohr 10 gespült und anschließend in einer Inertgasatmosphäre wärmebehandelt durch Erwärmen auf eine Temperatur von wenigstens 420°C und unter der Schmelztemperatur von Platin. In dem hier beschriebenen Ausführungsbeispiel wurde Das Brennerrohr 10 zunächst auf 420°C für eine gewisse Zeitspanne erhitzt, und dann wurde die Temperatur auf einen Wert unmittelbar unterhalb der Schmelztemperatur von Platin erhöht.

Danach erfolgte langsame Abkühlenlassen des wärmebehandelten Brennerrohrs 10 auf Raumtemperatur.

Bei dem vorstehend beschriebenen Ausführungsbeispiel bestand das Brennerrohr aus Siliciumcarbidwerkstoff aus mit Silicium infiltriertem Siliciumcarbid (SiSiC). Die Lösung enthielt 1 g Hexachloroplatinsäure, 1 g Kaliumchlorid und 0,6 g 32%ige wässrige Ammoniaklösung. Es wurde eine Gleichspannung von 2 V angelegt, um einen Strom von bis zu 1 A zwischen Anode und Katode fließen zu lassen. Argon wurde als Inertgas eingesetzt.

Der durch dieses Verfahren hergestellte Überzug ist in Form von Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen in den Fig. 2–4 gezeigt. Fig. 2 zeigt das Anfangsstadium der Bildung eines Platinüberzugs. Es ist zu erkennen, daß sich an Korngrenzen 30 freies Silicium abscheidet und daß sich auf diesem Silicium Platin in Form von Knospen 32 abscheidet. Mit fortschreitender Elektrolysedauer bilden sich an den Knospen 32 immer wieder weitere Knospen aus, und dazwischen sind wiederum Hohlräume. Durch die Lösung selbst schlägt sich an der Oberfläche Platin schwarz oder -mehr nieder. Das sind die dunklen Bereiche 34 in Fig. 3.

Fig. 3 zeigt einen fertig ausgebildeten Überzug aus Platin mit blumenkohlartiger Struktur, der eine große innere Oberfläche aufweist. Die Hell-Dunkel-Schattierung zeigt unterschiedliche Tiefen und lamellenartige Gräben in dem Platinüberzug.

Fig. 4 zeigt ein mit Platin überzogenes Substrat im durchgebrochenen Zustand. In Fig. 4 sieht man im rechten oberen Ende eine größere Zone 36 Platinmohr, aus der auch wiederum die Knospen 32 herauswachsen, welche immer freies Silicium voraussetzen. Weiter sieht man, daß an der Oberfläche oberhalb dieser schwarzen Zone 36 direkt neben derselben der Überzug aus Platin kristallin in das Korn eingewachsen ist. Die Fig. 2 und 3 zeigen die Oberfläche des Überzugs in Draufsicht, wogegen Fig. 4 eine Bruchstelle zeigt, d. h. eine Stelle, an welcher das Substrat, d. h. ein Brennerrohr zerbrochen worden ist. Bei den bekannten Beschichtungsverfahren mit Platin löst sich nach dem Bruch die Platinbeschich-

tung ab. Aus Fig. 4 ist zu erkennen, daß die Bruchlinie 38 der K ramik des SiSiC-Rohres identisch ist mit der Bruchlinie des Platinüberzugs. Letzterer löst sich also nicht vom Substrat ab, sondern ist homogen in dieses eingewachsen. Man sieht unten in Fig. 4 die blumenkohlartige Oberfläche, die die Innenseite des Substrats ist, das hier in Bruchansicht zu sehen ist, und man sieht oben in Fig. 4 die Bruchfläche des Substrats, das eine homogene Verbindung ist.

Der Darstellungsmaßstab ist in den Fig. 2, 3 und 4 jeweils angegeben (mit 10 µm bzw. 3 µm bzw. 10 µm).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Bildung eines festhaftenden, platinhaltigen Überzugs auf einem Substrat unter Verwendung einer Hexachloroplatinsäure enthaltenen wässerigen Lösung, gekennzeichnet durch folgende Schritte:

 - Bereitstellen eines Siliciumcarbidwerkstoffes, der zumindest freies Silicium enthält, als Substrat,
 - Anordnen einer Elektrode aus elektrisch leitfähigem Material gegenüber dem Substrat,
 - Einbringen einer Lösung, die die Hexachloroplatinsäure, eine Alkali- oder Erdalkaliverbindung und eine stickstoffhaltige Base enthält, zwischen Substrat und Elektrode,
 - Anlegen einer Gleichspannung zwischen dem Substrat als Anode und der Elektrode als Katode zum elektrolytischen Zerlegen der Lösung, um das Substrat mit Platin zu überziehen, bei Raumtemperatur,
 - Wärmebehandeln des mit Platin überzogenen Substrats in einer Inertgasatmosphäre durch Erwärmen auf eine Temperatur von wenigstens 420°C und unter der Schmelztemperatur von Platin, und
 - Abkühlenlassen des wärmebehandelten Substrats auf Raumtemperatur.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Alkaliverbindung eine Kaliumverbindung ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Schritt (a) ein Siliciumcarbidwerkstoff aus infiltriertem Siliciumcarbid (Si_3C) eingesetzt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Schritt (b) als elektrisch leitfähiges Material für die Elektrode Kohle oder Kunststoff eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Schritt (c) eine Lösung eingesetzt wird, die durch Vermischen von derartigen Mengen an Hexachloroplatinsäure, Kaliumverbindung und stickstoffhaltiger Base hergestellt wird, daß der Überzug nach der Elektrolyse aus Platin besteht.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die stickstoffhaltige Base eine wässrige Ammoniaklösung ist.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung die Hexachloroplatinsäure, die Kaliumverbindung (gerechnet als Kalium) und die wässrige Ammoniaklösung (gerechnet als Ammoniak) in einem molaren Verhältnis im Bereich $v \text{ n } 0,5 - 1,3 : 1 - 10 : 1 - 10$ enthält.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösung die Hexachloroplatinsäure, die Kaliumverbindung (gerechnet als Kalium) und die wässrige Ammoniaklösung (gerechnet als Ammoniak) in einem molaren Verhältnis von etwa 1 : 6,95 : 5,75 enthält.
 9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzte Menge der Kaliumverbindung maximal so gewählt wird, daß nach Fertigstellung des Überzuges sämtliches Kalium an Chlor gebunden ist.
 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Schritt (d) eine Gleichspannung von bis zu 2 V angelegt wird, um einen Strom von bis zu 1 A zwischen Anode und Katode fließen zu lassen.
 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß in dem Schritt (f) Argon als Inertgas eingesetzt wird.
 12. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat als eine becherförmige Anode ausgebildet ist, daß die Elektrode (20) eine dem Innenraum der Anode entsprechende Kontur aufweist und mit Zwischenraum in die Anode eingesetzt ist, daß der Zwischenraum mit der Lösung (12) gefüllt ist und daß Anode und Katode an die Gleichspannungsquelle (24) angeschlossen sind.
 13. Vorrichtung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Anode aus einem feuerfesten, konischen, an der Innenoberfläche mit Platin zu überziehenden Brennerrohr (10) besteht.

Hierzu 4 Seite(n) Zeichnungen

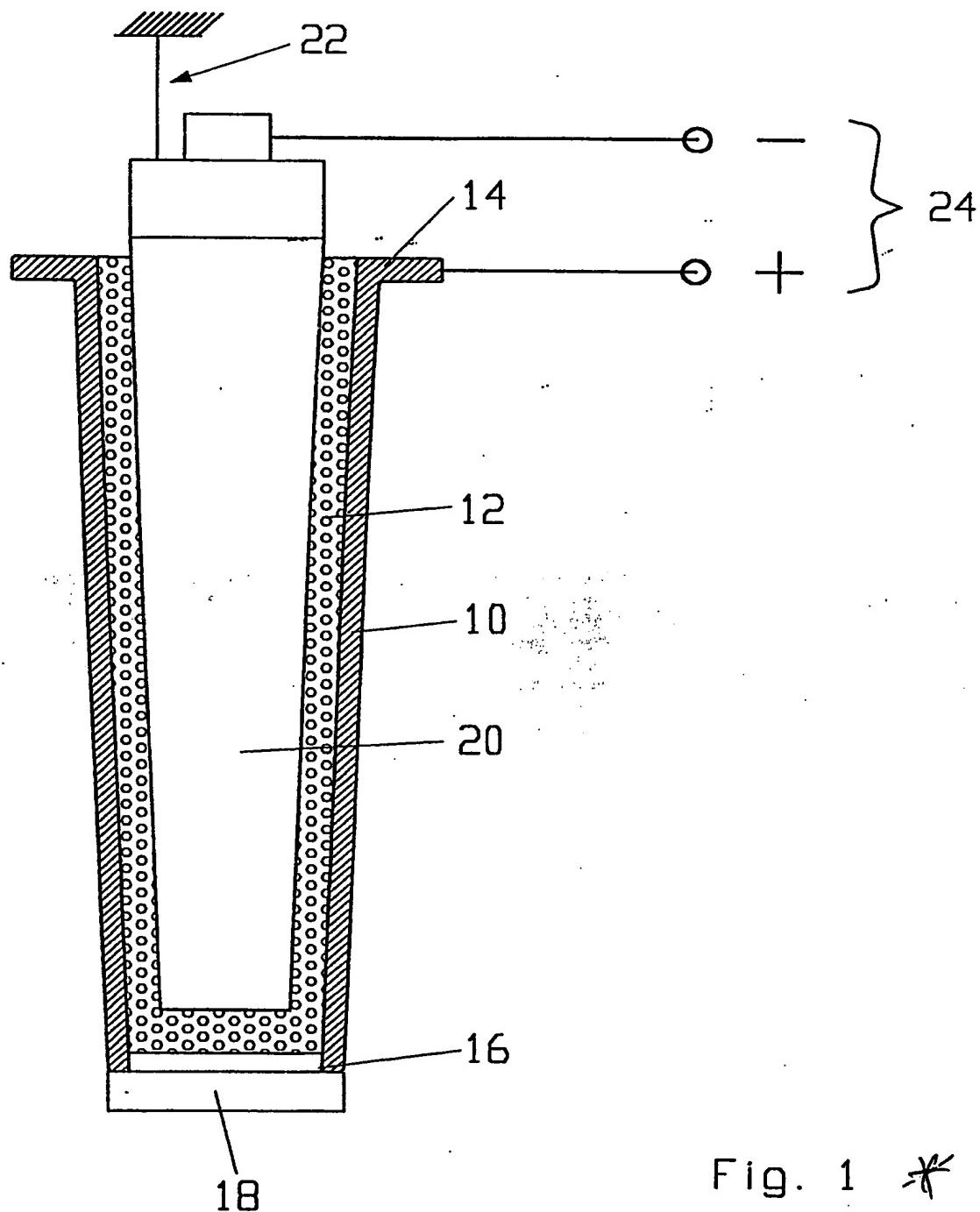


Fig. 1 *

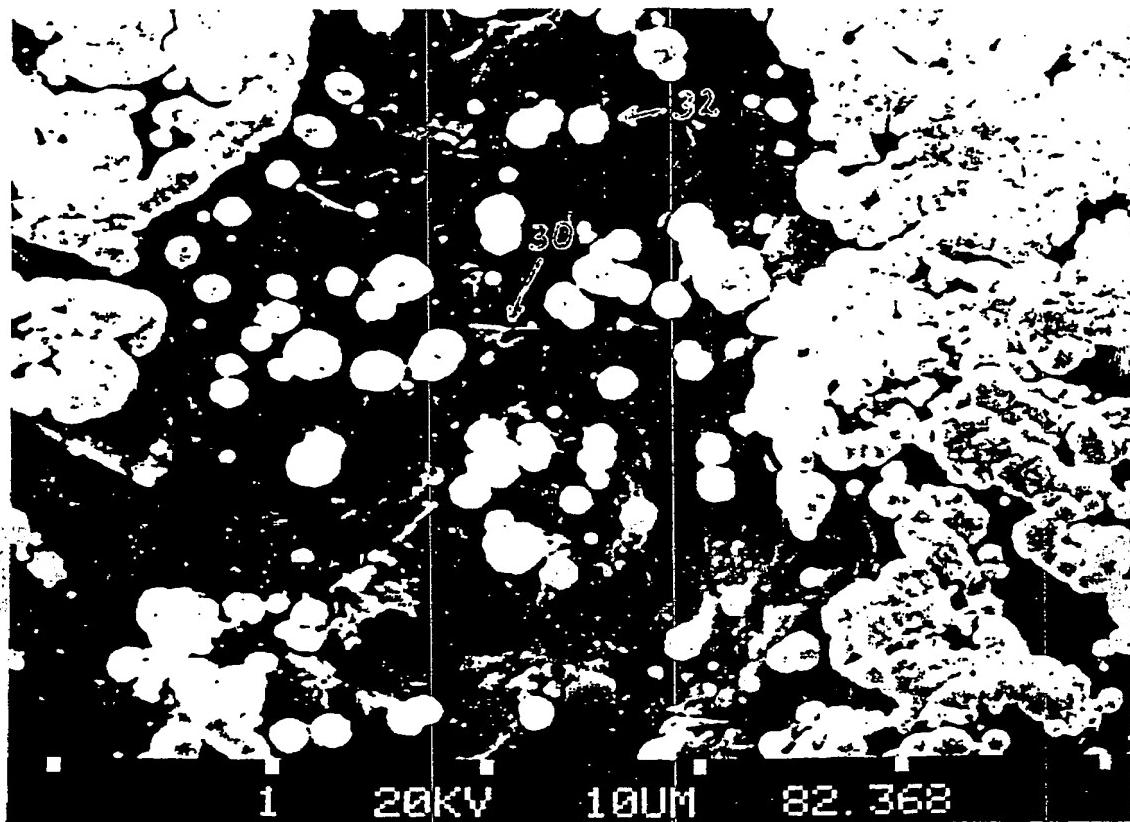


FIG. 2

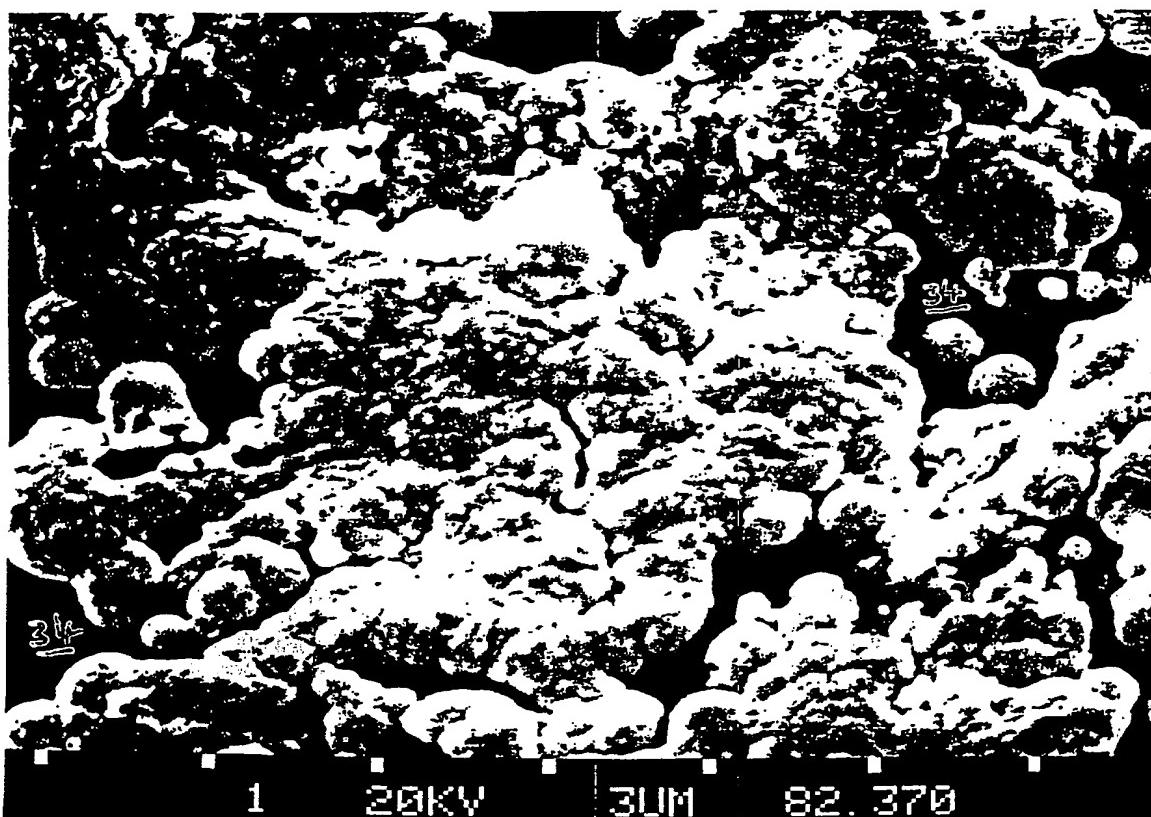


FIG. 3

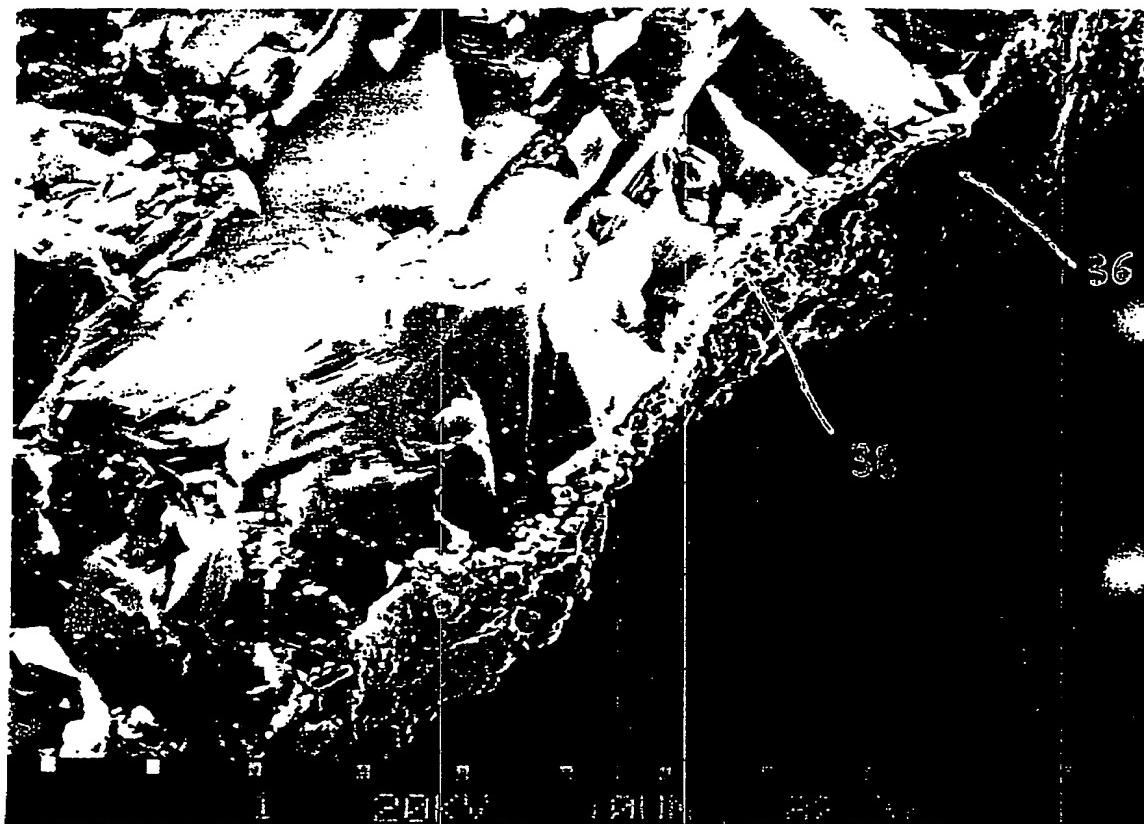


FIG. 4